

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-143535

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
B05D 5/12
C01G 19/00
C09D 5/24
C09D185/00
H01B 1/22
// B32B 7/02

(21)Application number : 11-326108

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO
LTD

(22)Date of filing : 16.11.1999

(72)Inventor : ISHIKAWA MASAOKI
YOSHIKAWA TOSHIHARU

(54) COATING LIQUID FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, TRANSPARENT
CONDUCTIVE FILM AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating liquid for forming a transparent conductive film that can form a film having a high stability and excellent transparency, conductivity and mechanical strength inexpensively and simply.

SOLUTION: In coating liquid for forming the transparent conductive film, chelate complex coordinated with organic coordination is contained in a compound including indium (In) and tin (Sn) and hydroxy compounds created from organic acid, as materials for forming the transparent conductive film. The transparent conductive film is formed by coating the liquid on the substrate and drying and sintering it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143535

(P2001-143535A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/12		B 0 5 D 5/12	B 4 F 1 0 0
C 0 1 G 19/00		C 0 1 G 19/00	A 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	5 G 3 0 1
185/00		185/00	5 G 3 0 7
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-326108	(71) 出願人	000183266 住友大阪セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地
(22) 出願日	平成11年11月16日 (1999.11.16)	(72) 発明者	石川 真章 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新規技術研究所内
		(72) 発明者	吉川 逸治 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新規技術研究所内
		(74) 代理人	100070792 弁理士 内田 幸男
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 透明導電膜形成用塗布液、透明導電膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明導電膜形成用塗布液であって、安価で安定性に優れ、かつ非常に簡易な工程で、透明性、導電性および機械的強度に優れた膜を形成することができる塗布液を提供する。

【解決手段】 透明導電膜形成用塗布液において、透明導電膜形成材料として、インジウム (I n) と錫 (S n) を含む化合物と有機酸から生成したヒドロキシ化合物に有機配位子が配位したキレート錯体を含有せしめる。この塗布液を基板上に塗布・乾燥し、焼成することによって、透明導電膜が作成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】インジウム（In）と錫（Sn）を含む化合物と有機酸から生成したヒドロキシ化合物に有機配位子が配位したキレート錯体と、溶剤とを少なくとも含有することを特徴とする透明導電膜形成用塗布液。

【請求項2】前記のInとSnを含む化合物が錫ドープ酸化インジウムである請求項1記載の透明導電膜形成用



（式中のAcはアセチル基であり、xは0.86 ≤ x ≤ 0.96を満足する数である）

【請求項5】前記の有機配位子は、β-ジケトン、アミノアルコールおよび多価アルコール類の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の透明導電膜形成用塗布液。

【請求項6】InとSnの含有量は、錫ドープ酸化インジウムに換算して、該塗布液重量に基づき、1～20重量%である請求項1～5のいずれかに記載の透明導電膜形成用塗布液。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の透明導電膜形成用塗布液を基板上に塗布・乾燥し、焼成して得られた錫ドープ酸化インジウムからなることを特徴とする透明導電膜。

【請求項8】請求項1～6のいずれかに記載の透明導電膜形成用塗布液を基板上に塗布・乾燥し、400℃以上の温度で焼成することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜形成用塗布液、透明導電膜、およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、透明導電膜形成材料として錫ドープ酸化インジウムのキレート錯体を含有する透明導電膜形成用塗布液、該塗布液を用いて形成された優れた透明性と高い導電性を兼ね備えた透明導電膜、および該透明導電膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、LCD、EL、PDPなどのディスプレイ用の透明電極、或いは電磁波シールド膜、熱反射ガラスなどに使用される透明導電膜の形成材料として、錫ドープ酸化インジウム（以下、「ITO」と表記する場合がある）材料が知られている。

【0003】このITO材料からなる透明導電膜は、ITO材料から真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法または塗布法により形成されている。しかし、上記の真空蒸着法、スパッタリング法およびCVD法は、装置が高価で複雑であり、コストと量産性に問題がある。

【0004】また、上記の塗布法は、インジウム化合物と錫化合物を含む透明導電膜形成用塗布液を塗布、乾燥し、その後焼成することによりITOからなる透明導電膜を形成する方法であり、上記の真空蒸着法、スパッタ

塗布液。

【請求項3】前記の有機酸が酢酸である請求項1または請求項2に記載の透明導電膜形成用塗布液。

【請求項4】前記のヒドロキシ化合物が次の化学式

（1）で表わされる請求項1記載の透明導電膜形成用塗布液。

リング法およびCVD法の問題点を解決する可能性を有しているものの、実用に耐え得る透明導電膜を形成することは困難であった。すなわち、塗布法の一方法として、入手しやすい硝酸インジウム、塩化インジウムなどの無機塩を溶媒に溶解した塗布液を用いて透明導電膜を形成する方法があるが、この方法により形成された透明導電膜にあっては、膜の白濁を生じ、得られた膜の機械的強度が弱い。

【0005】塗布法の他の一つとして、金属アルコキシドを用いたゾルゲル法があるが、原料が非常に高価であり、また加水分解され易く塗布液の安定性に問題がある。塗布法のさらに他の一つとして、インジウム、錫のアセチルアセトナートなどのキレート錯体を用いる方法があるが、溶解性の良い溶媒がなく、厚膜化すると錯体が析出して膜の白濁を生じ、膜の機械的強度が弱い。

【0006】これらの塗布法の改良方法として、膜の白濁防止、機械的強度の向上、塗布液の安定性を得るために、インジウム塩および錫塩に、β-ジケトン、アミノアルコールおよび多価アルコール類などの有機配位子を有機溶媒中で配位させた化合物を含む透明導電膜形成用塗布液を用いる方法がある。しかしながら、この改良方法にあっては、インジウム塩および錫塩として、一般に、硝酸塩や塩化物が使用されるため焼成時にNO_xや塩素ガスなどの腐食性ガスが発生し、焼成炉および環境を汚染するという問題がある。また、それらの塩は結晶水を含むため、成膜時の湿度、水分の影響を受け易く成膜条件の管理が難しいという問題があった。

【0007】

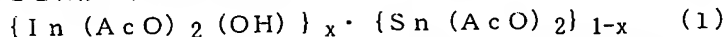
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の技術が有する問題点を解決することにより、より具体的には、安価で、安定性に優れた透明導電膜形成用塗布液；該透明導電膜形成用塗布液を用いて形成された透明性、導電性、および塗膜の機械的強度に優れた透明導電膜；ならびに、成膜条件の管理を厳格に行う必要がなく、成膜時の作業性が良く、かつ、非常に簡易な工程で透明導電膜を作製することができ、しかも焼成炉および環境を汚染する虞がない透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、透明導電膜形成材料として特定のITO系化合物を使用することにより、上記の課題を解決すること

ができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、インジウム（In）と錫（Sn）を含む化合物と有機酸から生成したヒドロキシ化合物に有機配位子が配位したキレート錯体と、溶剤とを少なくとも含有することを特徴とする透明導電膜



（式中のAcはアセチル基であり、 x は $0.86 \leq x \leq 0.96$ を満足する数である）で表わされるものが好ましい。また、有機配位子は、 β -ジケトン、アミノアルコールおよび多価アルコール類の中から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。塗布液中のInとSnの含有量は、錫ドーパ酸化インジウムに換算して、該塗布液重量に基づき、1～20重量%であることが好ましい。

【0011】また、本発明は、上記の透明導電膜形成用塗布液を基板上に塗布・乾燥し、焼成して得られた錫ドーパ酸化インジウムからなることを特徴とするパターン化された透明導電膜を提供する。

【0012】さらに、本発明は、上記の透明導電膜形成用塗布液を基板上に塗布・乾燥し、400℃以上の温度で焼成することを特徴とする透明導電膜の製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を掲げ、本発明を詳細に説明する。なお、この実施の形態は発明の趣旨をよりよく理解させるためのものであり、特に限定がない限り、本発明の内容を制限するものではない。

【0014】透明導電膜形成用塗布液

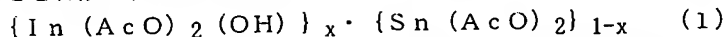
本発明の透明導電膜形成用塗布液は、InとSnを含む化合物と有機酸から生成したヒドロキシ化合物に有機配位子が配位したキレート錯体と、溶剤とを少なくとも含有している。ここに、InとSnを含む化合物としては、特に限定されるものではなく、例えばInとSnとの酸化物、InとSnとの水酸化物などを使用することができ、特にInとSnとの酸化物、なかでも錫ドーパ酸化インジウム（ITO）は、有機酸との脱水反応性に優れるなどの理由から好適に使用される。

【0015】また、有機酸も特に限定されるものではなく、例えば酢酸、マレイン酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸などを好適に使用することができ、特に酢酸は、分子量が小さいので、透明導電膜形成時の前記キレート錯体の熱分解温度を低くできるので好適に使用される。

【0016】上記ヒドロキシ化合物に配位する有機配位子としては、 β -ジケトン、アミノアルコールおよび多価アルコール類が好適に使用できる。 β -ジケトンの具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどが挙げられ、アミノアルコールの具体例としては、ジエタノールアミン、2-アミノエタノール、トリエタノールアミンなどが挙げられ、また、

形成用塗布液を提供する。

【0010】ここに、InとSnとを含む化合物は錫ドーパ酸化インジウムであることが好ましく、また、有機酸は酢酸であることが好ましい。特に、前記のヒドロキシ化合物としては、次の化学式（1）：



多価アルコール類の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。これらの有機配位子の中でも、塗布液の安定性および錯体の熱分解性の点から、 β -ジケトンとしてアセチルアセトン、アミノアルコールとしてジエタノールアミン、多価アルコール類としてエチレングリコールが特に好ましい。

【0017】以下、InとSnを含む化合物としてITOを、有機酸として酢酸を用いた場合を好適例として掲げ、本発明をさらに詳細に説明する。前記のヒドロキシ化合物は、ITOと酢酸とを酢酸の沸点（110℃）下で、例えば2時間～4時間、還流し反応させることにより調製することができる。このようにして得られたヒドロキシ化合物から調製される透明導電膜形成用塗布液は、インジウムの硝酸塩または塩化物、および、錫の硝酸塩または塩化物から調製される透明導電膜形成用塗布液とは対照的に、塗布液中に硝酸イオンや塩素イオンが残留することがなく、透明導電膜の形成過程で焼成時にNO_xや塩素ガスなどの腐食性ガスが発生せず、さらに、このヒドロキシ化合物は分子中に結晶水を含まないため、それが塗膜中に残留して成膜時の湿度、水分の影響を受けることがないので好ましい。

【0018】前記ヒドロキシ化合物としては、前記化学式（1）で表わされるものが好ましい。化学式（1）において、 x の値が0.96より大きいと、錫（Sn）のドーパントとしての効果がなく、電子のキャリア濃度を高くできず抵抗値が低くならない。また、前記 x の値が0.86より小さいと、逆にSnが不純物としてIn₂O₃粒子の粒界に析出し、抵抗値を高くする原因となり、好ましくない。

【0019】有機配位子の添加量は、インジウム原子1モルに対して2モル以上である。添加量がこれより少ないと完全なキレート錯体が合成されず、未反応のヒドロキシ化合物が残留する。キレート錯体の合成は、高温下、例えば有機配位子の沸点下で約2時間～約4時間還流して合成することが好ましい。常温で合成するとキレート化が不十分で塗布液の安定性に問題がある。

【0020】透明導電膜形成用塗布液中のInとSnの含有量は、ITO換算で、塗布液重量に基づき、1～20重量%が好ましい。より好ましい含有量は、3～7重量%である。含有量がこれより少ないと焼成して得られる透明導電膜の膜厚が薄く、表面抵抗値が高くなる。逆に、これよりも含有量が多いと得られる透明導電膜の膜が厚くなり過ぎ、クラックが発生して緻密な膜が得ら

れない。

【0021】透明導電膜形成用塗布液中に溶媒として含有せしめる溶剤としては、前記キレート錯体を溶解できるものであれば特に限定されないが、塗工性を考慮して、1-プロパノール、2-プロパノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸3-メトキシブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアセタートなどのエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などの中沸点または高沸点有機溶媒を使用することが好ましい。

【0022】透明導電膜およびその製造方法

透明導電膜は、前記透明導電膜形成用塗布液を基板上に塗布、乾燥した後、焼成することによって作成される。透明導電膜形成用塗布液を塗布するには、公知の方法が採用でき、例えば、ディップコート法、スピンコート法、ロールコート法などが採られる。塗布液の塗布量は、形成される乾燥透明導電膜の膜厚が好ましくは50～500nm、より好ましくは100～300nmとなるようにする。透明導電膜の膜厚がこれよりも薄いと表面抵抗値が高く、逆にこれよりも厚いと膜にクラックが発生する。

【0023】塗布膜は、乾燥した後、該乾燥膜を400℃以上の温度で30分～60分程度焼成することにより、透明導電膜が作製される。焼成時の雰囲気は特に制限されず、通常、大気中で行う。上記の方法によれば、非常に簡易な工程で、安全かつ低コストで透明導電膜を作製することができる。また、焼成時にNO_xや塩素ガスなどの腐食性ガスの発生がないため、焼成炉および環境を汚染する虞がない。

【0024】

【実施例】以下、実施例および比較例を掲げ、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

透明導電膜形成用塗布液

粒径0.1μm～1.0μmのITO微粉末（住友大阪セメント（株）製）800gと、酢酸4000gを5リットルのセパラブルフラスコに入れ、酢酸の沸点（110℃）下で3時間還流してインジウムと錫を含むヒドロキシ酢酸塩、 $\{In(AcO)_2(OH)\} 0.90 \cdot \{Sn(AcO)_2\} 0.1$ （白色沈殿物）を得た。得られたヒドロキシ酢酸塩を濾別しアルコールで洗浄後、60℃で乾燥した。次いで、乾燥したヒドロキシ酢酸塩51.0gとジエタノールアミン38.0gと1-プロピルアルコール409.5gを500mlのセパラブルフラスコに入れ、沸点（90℃）下で3時間還流してキレート錯体溶液である透明導電膜形成用塗布液を得た。この透明導電膜形成用塗布液は、3ヶ月間静置しても白濁、沈殿の

生成などが認められず安定であり、また、粘度変化も認められなかった。

【0025】透明導電膜

湿度：40%、温度：24℃の条件下で、上記の透明導電膜形成用塗布液をスピンコーター（400rpm、20sec.）でソーダライムガラス基板上に塗布した後、直ちに120℃で15分間乾燥した。そして、直ちに電気炉中（大気雰囲気）で580℃、1時間焼成して透明導電膜を得た。なお、焼成時に発生するガスは二酸化炭素と水蒸気のみであり、腐食性ガスは発生しなかった。

【0026】実施例2

透明導電膜形成用塗布液

実施例1で得られた乾燥したヒドロキシ化合物26.7gと、アセチルアセトン86.6gと、ベンジルアルコール86.7gとを、300mlのセパラブルフラスコに入れ、沸点下（140℃）で2時間還流してキレート錯体溶液である透明導電膜形成用塗布液を得た。この透明導電膜形成用塗布液は、3ヶ月間静置しても白濁、沈殿の生成などが認められず安定であり、また、粘度変化も認められなかった。

透明導電膜

上記の透明導電膜形成用塗布液を用いた他は実施例1に準じて、透明導電膜を得た。なお、焼成時に発生するガスは二酸化炭素と水蒸気のみであり、腐食性ガスは発生しなかった。

【0027】実施例3

透明導電膜形成用塗布液

有機配位子としてジエタノールアミン43.6gと、溶剤としてベンジルアルコール287.5gを用いた他は実施例1に準じて、透明導電膜形成用塗布液を得た。この透明導電膜形成用塗布液は、3ヶ月間静置しても白濁、沈殿の生成などが認められず安定であり、また、粘度変化も認められなかった。

透明導電膜

上記の透明導電膜形成用塗布液を用いた他は実施例1に準じて、透明導電膜を得た。なお、焼成時に発生するガスは二酸化炭素と水蒸気のみであり、腐食性ガスは発生しなかった。

【0028】実施例4

透明導電膜形成用塗布液

有機配位子としてエチレングリコール51.2gと、溶剤としてベンジルアルコール280.0gを用いた他は実施例1に準じて、透明導電膜形成用塗布液を得た。この透明導電膜形成用塗布液は、3ヶ月間静置しても白濁、沈殿の生成などが認められず安定であり、また、粘度変化も認められなかった。

透明導電膜

上記の透明導電膜形成用塗布液を用いた他は実施例1に準じて、透明導電膜を得た。なお、焼成時に発生するガスは二酸化炭素と水蒸気のみであり、腐食性ガスは発生

しなかった。

【0029】実施例5

透明導電膜形成用塗布液

有機配位子としてジエチレングリコール43.9gと、溶剤としてベンジルアルコール287gを用いた他は実施例1に準じて、透明導電膜形成用塗布液を得た。この透明導電膜形成用塗布液は、3ヶ月間静置しても白濁、沈殿の生成などが認められず安定であり、また、粘度変化も認められなかった。

透明導電膜

上記の透明導電膜形成用塗布液を用いた他は実施例1に準じて、透明導電膜を得た。なお、焼成時に発生するガスは二酸化炭素と水蒸気のみであり、腐食性ガスは発生しなかった。

【0030】比較例1

透明導電膜形成用塗布液

硝酸インジウム3水和物127.8gと、シュウ酸錫7.6gと、アセチルアセトン142.0gとを500mlのセパラブルフラスコに入れ、沸点(110℃)下で2時間還流してキレート錯体を得た。室温まで冷却後、

酢酸3-メトキシブチル222.6gを添加し、1時間良く攪拌して比較例1の透明導電膜形成用塗布液を得た。

透明導電膜

上記の透明導電膜形成用塗布液を室温24℃、湿度40%の環境下、スピンのコーター(1,400rpm、20sec.)でソーダライムガラス基板上に塗布した後、120℃で12分間乾燥した。そして電気炉で580℃、1時間大気中焼成して透明導電膜を得た。

【0031】透明導電膜の評価

実施例1～5および比較例1で得られた透明導電膜の膜厚を触針式膜厚測定装置(DEKTAK303)、表面抵抗を四端子法抵抗測定装置(三菱化学(株)製ロスタAP)、波長550nmの光透過率を分光光度計(日本分光(株)製V-570)、膜硬度を鉛筆硬度計(太平理化工業(株)製)を用いてそれぞれ評価した。その結果を表-1に示した。

【0032】

【表1】

	膜厚 (nm)	表面抵抗値 (Ω/\square)	透過率 (%)	膜硬度
実施例1	152	323	99.6	6H
実施例2	220	270	99.9	6H
実施例3	163	368	99.4	6H
実施例4	211	345	99.5	6H
実施例5	189	408	99.8	6H
比較例1	200	1100	98.0	6H

【0033】実施例6

成膜時の湿度、温度の成膜環境を次の(1)、(2)のとおり変化させても、実施例1～5の透明導電膜形成用塗布液を用いて形成された透明導電膜の性能変化は、いずれの透明導電膜においても殆ど認められなかった。塗布、乾燥後に塗布膜を湿度65%の室内に1時間放置室温27℃、湿度75%の環境下でスピンのコーティング

【0034】比較例2

塗布、乾燥後に塗布膜を湿度65%の室内に1時間放置した他は比較例1に準じて透明導電膜の作製を試みたところ、焼成後膜が白化して良好な透明導電膜を得ることができなかった。

【0035】比較例3

室温27℃、湿度75%の環境下でスピンのコーティングした他は比較例1に準じて透明導電膜の作製を試みたところ、120℃乾燥後に膜が白化し、その後の焼成にお

いても良好な透明導電膜が得られなかった。

【0036】

【発明の効果】本発明の透明導電膜形成性塗布液は、透明導電膜形成材料として、InとSnを含む化合物と有機酸から生成したヒドロキシ化合物に有機配位子が配位したキレート錯体を含有するので、安価で、塗布液の安定性に優れている。また、この塗布液を基板上に塗布・乾燥し、さらに焼成して得られる、錫ドーパ酸化インジウムからなる透明導電膜は、透明性、導電性および塗膜の機械的強度に優れており、ディスプレイの表示素子などの電極材料に特に適している。さらに、この透明導電膜の製造方法にあつては、成膜条件の管理を厳格に行う必要がなく、成膜時の作業性が良く、かつ非常に簡易な工程で透明導電膜を作製することができ、しかも焼成炉および環境を汚染する虞がない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H O 1 B 1/22

H O 1 B 1/22

Z

// B 3 2 B 7/02

1 0 4

B 3 2 B 7/02

1 0 4

F ターム(参考) 4D075 CA22 CB06 DA06 DC21 EC08

4F100 AA33A AG00 AH02A AH02H

AT00B BA02 DE01 EH46

EH462 EJ48 EJ482 EJ82

EJ822 GB41 JG01A JM02A

JN01A

4J038 JC38 KA08 NA20 PA19

5G301 DA17 DA23 DD02

5G307 FA01 FB01 FC03 FC09 FC10